

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-036318  
(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.CI. H01M 10/26  
H01M 4/42  
H01M 6/04

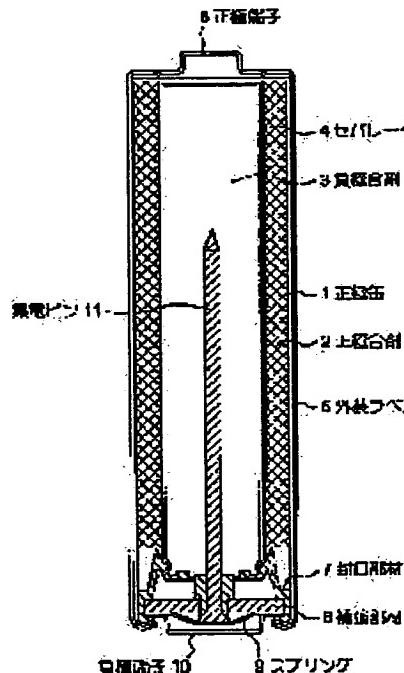
(21)Application number : 10-204944 (71)Applicant : SONY CORP  
(22)Date of filing : 21.07.1998 (72)Inventor : TAKAGI RYOSUKE

## (54) ALKALINE BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an alkaline battery which can suppress self-discharge and/or corrosion of a negative electrode active material in storage and can lessen the rate of deterioration of the capacity to deteriorate with the time of storage.

**SOLUTION:** The negative electrode black mix 3 of an alkaline battery includes an active material at least containing zinc and an alkaline electrolytic solution containing potassium hydroxide and lithium hydroxide, wherein the mol-converted ratio of the potassium ions to lithium ions contained in the electrolytic solution should range from 10:1 thru 1:10. The combined concentration by weight of the potassium hydroxide and lithium hydroxide should preferably range from 25 to 55%, and one preferable example of the negative electrode active material is a zinc alloy with at least one kind of metals including bismuth, indium, aluminum, and calcium, wherein the content of the metal(s) in the negative electrode active material should preferably be over 150 ppm.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-36318

(P2000-36318A)

(43)公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 M 10/26  
4/42  
6/04

識別記号

F I  
H 01 M 10/26  
4/42  
6/04

テマコト<sup>\*</sup>(参考)  
5 H 0 0 3  
5 H 0 2 4  
5 H 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全7頁)

(21)出願番号

特願平10-204944

(22)出願日

平成10年7月21日(1998.7.21)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 高木 良介

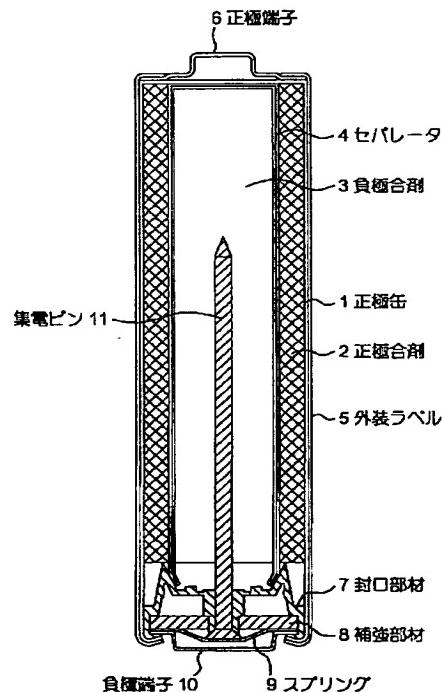
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内  
Fターム(参考) 5H003 AA03 BB02 BD04  
5H024 AA03 AA14 CC02 EE01 FF07  
FF09 HH01 HH02  
5H028 AA05 EE01 HH01 HH02 HH03

(54)【発明の名称】 アルカリ電池

(57)【要約】

【課題】 保存状態における負極活物質の自己放電や腐食を抑制し、保存とともに劣化する容量の劣化率が小であるアルカリ電池を提供することである。

【解決手段】 負極合剤3が、少なくとも亜鉛を含有する負極活物質とアルカリ性電解液とを有するアルカリ電池において、アルカリ性電解液が水酸化カリウムと水酸化リチウムとを含有し、アルカリ性電解液中におけるカリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比を10:1~1:1の範囲内とする。アルカリ性電解液における水酸化カリウムと水酸化リチウムとを合わせた重量濃度は25%以上55%以下が好ましく、負極活物質としては、少なくともビスマス、インジウム、アルミニウムおよびカルシウムのうちの何れか一種の金属と亜鉛との合金であり、前記金属が負極活物質に150ppm以上含有することが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極合剤が、少なくとも亜鉛を含有する負極活物質とアルカリ性電解液とを有するアルカリ電池において、

前記アルカリ性電解液が、水酸化カリウムと水酸化リチウムとを含有することを特徴とするアルカリ電池。

【請求項2】 前記アルカリ性電解液中におけるカリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が、10:1ないし1:10の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ電池。

【請求項3】 前記アルカリ性電解液における前記水酸化カリウムと前記水酸化リチウムとを合わせた重量濃度が、25%以上55%以下であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ電池。

【請求項4】 前記負極活物質が、少なくともビスマス、インジウム、アルミニウムおよびカルシウムのうちの何れか一種の金属と亜鉛との合金であり、

前記金属が前記負極活物質に150ppm以上含有することを特徴とする請求項1に記載のアルカリ電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアルカリ電池に関する、さらに詳しくは、負極合剤が、少なくとも亜鉛を含有する負極活物質とアルカリ性電解液とを有するアルカリ電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年目覚ましく進展する携帯用電子機器では、さらなる高性能化や小型軽量化の要求とともに、電源である電池のさらなる高容量化の要求も大である。電池のさらなる高容量化要求に応えるものとして、水酸化カリウムを含有するアルカリ性電解液を用いたアルカリ電池がある。以下、アルカリ電池の一例である筒形アルカリマンガン電池の概略断面図である図3を参照し、概略構成を説明する。

【0003】 正極端子6側の上端部が閉塞され、負極端子10側の下端部に開口部を有する円筒形の正極缶1内には、たとえば二酸化マンガン、黒鉛、水酸化カリウム水溶液等で構成された正極合剤2と、この正極合剤2の内側にセパレータ4を介して、たとえば粒状亜鉛、アルカリ性電解液である水酸化カリウム水溶液、増粘剤等で構成されたゲル状の負極合剤3とが内蔵されている。正極缶1の開口部には、この開口部を封口するため、たとえばナイロン樹脂やポリプロピレン樹脂等で構成された封口部材7が嵌合されている。この封口部材7には、この封口部材7を補強する補強部材8および補強部材8を覆うスプリング9と金属カバーが負極端子10を兼ねて設けられている。そして、補強部材8が嵌合された封口部材7の中心から負極合剤3の内部には、たとえば黄銅で構成された集電ピン11が圧入されており、さらに正極缶1の円筒外周面は外装ラベル5で覆われている。

【0004】 一般的にアルカリ電池は密閉構造であるため、たとえば筒形アルカリマンガン電池の保存中に負極活物質である亜鉛の自己放電や腐食とともに水素ガスも発生し、容量が劣化するとともにアルカリ電池内の内圧が上昇する虞があった。この対策としては、負極合剤3を構成する亜鉛粉末に対して水銀を数%添加することによりアマルガム化する方法があるが、環境問題の観点から、水銀の使用量の削減あるいは水銀の無添加化が望まれていた。たとえば、亜鉛粉末に亜鉛-鉛合金を使用して水銀の使用量を削減する、あるいは亜鉛粉末にビスマスやインジウム、さらにアルミニウムやカルシウム等を添加して水銀の無添加化を図る方法である。しかしながら、特に水銀の無添加化を図ったアルカリ電池では、保存状態における容量の維持率が不十分であり、自己放電や腐食による容量の劣化を抑制する新たな手段が求められていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、保存状態における負極活物質の自己放電や腐食を抑制し、保存とともに劣化する容量の劣化率が小であるアルカリ電池を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明のアルカリ電池では、負極合剤が、少なくとも亜鉛を含有する負極活物質とアルカリ性電解液とを有するアルカリ電池において、アルカリ性電解液が、水酸化カリウムと水酸化リチウムとを含有することを特徴とする。そして、望ましい実施様態は、アルカリ性電解液中におけるカリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が、10:1ないし1:10の両末端を含む範囲内であり、好ましくは6:1ないし1:6の両末端を含む範囲内であり、さらに好ましくは3:1ないし1:3の両末端を含む範囲内である。また、アルカリ性電解液における水酸化カリウムと水酸化リチウムとを合わせた重量濃度は、25%以上55%以下であることが好ましい。さらに、負極活物質が、少なくともビスマス、インジウム、アルミニウムおよびカルシウムのうちの何れか一種の金属と亜鉛との合金であり、前記の金属が負極活物質に150ppm以上含有することが好ましい。

【0007】 上述した手段による作用を以下に記す。保存状態において、アルカリ電池の容量が劣化する原因是、負極活物質である亜鉛粉末の自己放電や腐食にある。亜鉛粉末の自己放電の反応式は、一般的に  $Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$  で示され、亜鉛が溶出する反応であることが判る。この亜鉛の溶出反応を抑制するためには、単純に亜鉛イオン濃度を上昇させるとともに、上記した反応の平衡をずらしてやればよい。すなわち、リチウムイオンが存在する系において亜鉛イオン溶解度が向上することを利用し、水酸化リチウムを含む二元の混合系アルカリ性電解液を用いれば、亜鉛粉末

3

の自己放電や腐食を抑制する作用を有することとなる。また、このアルカリ性電解液に含まれる水酸化リチウムは、電導性の向上を図るとともに負極および正極反応を促進する作用があり、放電特性の向上を図ることができる。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、負極合剤が、少なくとも亜鉛を含有する負極活性物質とアルカリ性電解液とを有する、たとえばアルカリマンガン電池、酸化銀電池、空気電池、ニッケル亜鉛電池等のアルカリ電池に適用することができる。

#### 【0009】

【実施例】以下、本発明をアルカリ電池の一例である筒形アルカリマンガン電池に適用した実施例について、従来の技術において参照した筒形アルカリマンガン電池の概略断面図である図3を再び参考し、比較例を挙げて説明する。

#### 【0010】実施例1

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が4.5%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が10:1である事例である。

【0011】まず、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が10:1であり、酸化亜鉛を飽和させた40%の水酸化カリウムと水酸化リチウムとの混合液に3%のポリアクリル酸塩を加えて混合し、ゲル状のアルカリ性電解液を作製する。

【0012】つぎに、このゲル状のアルカリ性電解液に対して重量比で2倍の亜鉛合金粉末（少なくともビスマス、インジウム、アルミニウムおよびカルシウムのうちの何れか一種の金属と亜鉛との合金粉末であり、前記の金属が負極活性物質に150ppm以上含有する）を加え、混合してゲル状の負極合剤3を作製する。

【0013】つぎに、マンガン酸化物とカーボンブラックとを重量比5:1の割合で混合したものを成形した正極合剤2が入った正極缶1の中に、セパレータ4を通してゲル状の負極合剤3を充填する。

【0014】つぎに、封口部材7に保持された集電ピン11、補強部材8、スプリング9、および負極端子10を正極缶1の開口部でかしめ、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

#### 【0015】実施例2

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が4.5%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が6:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

#### 【0016】実施例3

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が4.5%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が3:1である事例である。以下、実施例1の事例と同

4

様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

#### 【0017】実施例4

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が4.5%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

#### 【0018】実施例5

10 本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が4.5%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:3である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

#### 【0019】実施例6

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が4.5%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:6である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

20

#### 【0020】実施例7

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が4.5%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:10である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

#### 【0021】実施例8

30 本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が5.5%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が10:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

#### 【0022】実施例9

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が5.5%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が6:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

20

#### 【0023】実施例10

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が5.5%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が3:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

#### 【0024】実施例11

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が5.5%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

50

**【0025】実施例12**

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が55%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:3である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0026】実施例13**

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が55%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:6である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0027】実施例14**

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が55%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:10である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0028】実施例15**

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が25%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が10:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0029】実施例16**

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が25%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が6:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0030】実施例17**

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が25%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が3:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0031】実施例18**

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が25%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0032】実施例19**

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が25%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:3である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0033】実施例20**

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が25%で

あり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:6である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0034】実施例21**

本実施例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が25%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:10である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0035】比較例1**

本比較例は、アルカリ性電解液に水酸化リチウムを含有しない従来の事例、すなわち、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:0である事例である。なお、アルカリ性電解液の総重量濃度が45%である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0036】比較例2**

本比較例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が45%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が11:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0037】比較例3**

本比較例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が45%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0038】比較例4**

本比較例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が60%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0039】比較例5**

本比較例は、アルカリ性電解液の総重量濃度が20%であり、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が1:1である事例である。以下、実施例1の事例と同様の工程を経て、筒形アルカリマンガン電池を完成させた。

**【0040】**このようにして完成した実施例1～21と

- 比較例1～5との筒形アルカリマンガン電池に対して、  
1. 筒形アルカリマンガン電池の作製直後における、一定の抵抗値10Ωでの放電時間  
2. 60℃40日保存後における、一定の抵抗値10Ωでの放電時間  
3. 60℃100日保存後における、一定の抵抗値10Ωでの放電時間
- 50 を測定し、作製直後と比較する放電時間の劣化率を計算

した。この結果を、実施例1～11は表1に、実施例12～21は表2に、比較例1～5は表3に示す。なお、劣化率は表1～3の放電特性における括弧内の数値である。また、実施例1～21および比較例1～5の作製直後と60°C100日保存後の放電容量/mAhの変化\*

\*について、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比でみたグラフを図1に示し、アルカリ性電解液の総重量濃度でみたグラフを図2に示す。

## 【0041】

【表1】

	電解液総重量濃度(%)	モル換算比		放電特性(放電容量/mAh)		
		K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	作製直後	60°C40日(劣化率%)	60°C100日(劣化率%)
実施例1	45	10	1	2130.1	1664.2(21.87)	1105.0(48.12)
実施例2	45	6	1	2141.9	1729.1(19.27)	1302.0(39.21)
実施例3	45	3	1	2150.2	1752.6(18.49)	1695.3(21.16)
実施例4	45	1	1	2151.2	1913.6(11.04)	1735.4(19.33)
実施例5	45	1	3	2150.5	1857.0(13.65)	1653.6(23.10)
実施例6	45	1	6	2144.7	1722.5(19.69)	1316.0(38.64)
実施例7	45	1	10	2129.4	1636.7(23.14)	1251.2(41.24)
実施例8	55	10	1	2140.6	1709.4(20.14)	1183.9(44.69)
実施例9	55	6	1	2144.7	1723.2(19.65)	1327.0(38.13)
実施例10	55	3	1	2149.6	1795.5(16.47)	1630.2(24.16)
実施例11	55	1	1	2149.9	1912.9(11.02)	1733.8(19.35)

## 【0042】

【表2】

	電解液総重量濃度(%)	モル換算比		放電特性(放電容量/mAh)		
		K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	作製直後	60°C40日(劣化率%)	60°C100日(劣化率%)
実施例12	55	1	3	2149.2	1836.5(14.55)	1552.0(27.79)
実施例13	55	1	6	2146.4	1696.0(20.98)	1371.0(36.13)
実施例14	55	1	10	2138.7	1677.9(21.55)	1181.9(44.74)
実施例15	25	10	1	2138.2	1664.5(22.15)	1106.9(48.23)
実施例16	25	6	1	2139.5	1721.4(19.54)	1451.2(32.17)
実施例17	25	3	1	2140.9	1836.9(14.20)	1581.1(26.15)
実施例18	25	1	1	2140.3	1935.5(9.57)	1719.9(19.64)
実施例19	25	1	3	2137.3	1769.4(17.21)	1524.8(28.66)
実施例20	25	1	6	2136.2	1706.6(20.11)	1384.3(35.20)
実施例21	25	1	10	2136.0	1653.9(22.57)	1144.9(46.40)

## 【0043】

【表3】

	電解液総重量濃度(%)	モル換算比		放電特性(放電容量/mAh)		
		K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	作製直後	60°C40日(劣化率%)	60°C100日(劣化率%)
比較例1	45	1	0	2128.4	1635.5(23.16)	1060.6(50.17)
比較例2	45	11	1	2128.4	1553.8(27.00)	1060.0(50.20)
比較例3	45	1	11	2123.2	1597.7(24.75)	1034.8(51.26)
比較例4	60	1	1	2138.3	1474.3(31.05)	1001.3(53.17)
比較例5	20	1	1	2122.1	1450.9(31.63)	974.8(54.06)

【0044】表1～3および図1から明らかなように、比較例1～5の60°C40日保存後における放電時間の平均劣化率は27.52%であり、60°C100日保存後における放電時間の平均劣化率は51.77%であつ

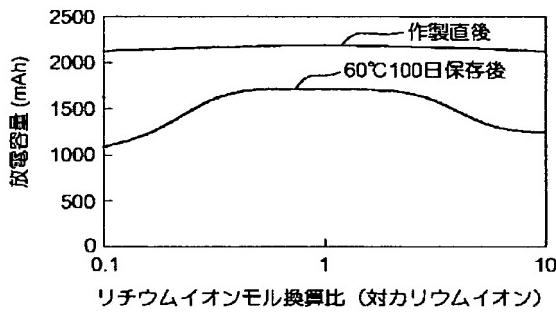
た。これに対して本発明のようにアルカリ性電解液中ににおけるカリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比を10:1ないし1:1の両末端を含む範囲内にした事例の実施例1～21では、60°C40日保存後におけ

9

る放電時間の平均劣化率は17.95%、60°C100日保存後における放電時間の平均劣化率は33.44%であり、本発明の有効性を確認することができた。特に、アルカリ性電解液中におけるカリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比が、3:1ないし1:3の両末端を含む範囲内にある実施例3, 4, 5, 10, 11, 12, 17, 18, 19では、60°C40日保存後における放電時間の平均劣化率は14.02%、60°C100日保存後における放電時間の平均劣化率は23.26%であり、保存状態における自己放電や腐食を良好に抑制したことが判る。また、図2から明らかなように、アルカリ性電解液における水酸化カリウムと水酸化リチウムとを合わせた重量濃度が25%以上55%以下である状態において、保存状態における自己放電や腐食を良好に抑制することが判る。

**【0045】**上記した実施例では、筒形アルカリマンガン電池に本発明を適用した事例について記したが、酸化銀電池、空気電池、ニッケル亜鉛電池等のアルカリ電池にも本発明を適用することができるは、言うまでもない。

【図1】



10

## 【0046】

**【発明の効果】**本発明のアルカリ電池によれば、保存状態における自己放電や腐食を抑制して、放電特性の改善を図ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

**【図1】** 実施例1～21および比較例1～5の作製直後と60°C100日保存後との放電容量/mAhの変化について、カリウムイオンとリチウムイオンとのモル換算比でみたグラフである。

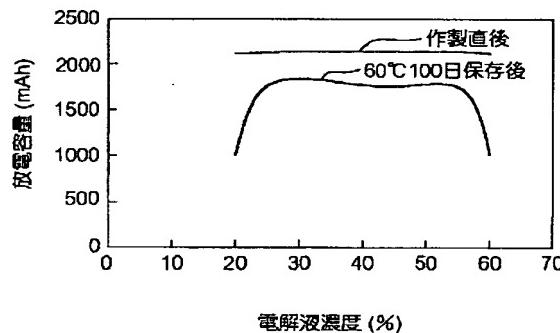
**【図2】** 実施例1～21および比較例1～5の作製直後と60°C100日保存後との放電容量/mAhの変化について、アルカリ性電解液の総濃度でみたグラフである。

**【図3】** 従来の筒形アルカリマンガン電池の概略断面図である。

## 【符号の説明】

1…正極缶、2…正極合剤、3…負極合剤、4…セパレーター、5…外装ラベル、6…正極端子、7…封口部材、8…補強部材、9…スプリング、10…負極端子、11…集電ピン

【図2】



【図3】

